

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-193796

(43)Date of publication of application : 28.07.1998

(51)Int.Cl.

B41M 5/26
B32B 27/00
B41M 5/30
G03F 1/00
// C09K 3/16

(21)Application number : 09-017723

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 17.01.1997

(72)Inventor : TASAKA MOTOO

(54) HEAT-SENSITIVE RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the feed failure of a recording medium from occurring and dust, etc., from adhering thereto in a printing apparatus, improve the transparency of the medium and obviate the blocking of the same by containing a filler in an antistatic layer provided on the opposite side of the recording layer formed on a transparent or on a semitransparent support body.

SOLUTION: A heat-sensitive recording layer mainly composed of an electron-donating color compound, an electron-accepting compound and a binder resin is provided on a transparent or on a semitransparent support body and, further, a protective layer mainly composed of resin and a filler is provided on the recording layer. An antistatic layer whose surface resistance value shows $5 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ or below in 30% RH environment at 5° C is provided on the opposite side of the support body, and a filler is contained in the antistatic layer. By containing the filler having suitable particle sizes in the antistatic layer, the antistatic layer is prevented from being brought into close contact with the protective layer, and both of the blocking-preventing function and the antistatic function are satisfied. There is no particular restriction in selecting the filler if its particle sizes are in the range of 1-6 μm .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-193796

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I		
B41M 5/26		B41M 5/18		B
B32B 27/00		B32B 27/00		Z
B41M 5/30		G03F 1/00		Z
G03F 1/00		C09K 3/16	101	A
// C09K 3/16	101	B41M 5/18	101	E
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全10頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平9-17723	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成9年(1997) 1月17日	(72) 発明者	田坂 素男 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 武井 秀彦

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 印字装置内の搬送をスムーズに行なわせ、寸法精度の良い画像を形成し、また、ゴミなどの付着を防止し、欠陥のない画像を形成するとともに、透明性に優れ何枚か重ね合わせて検図することができ、また、ブロッキングを起こさない感熱記録材料を提供すること。

【解決手段】 透明又は半透明の支持体上に電子供与性呈色化合物、電子受容性化合物及びバインダー樹脂を主体とする感熱記録層を設け、さらに該記録層上に樹脂及びフィラーを主体とする保護層を設け、さらに該支持体の反対側上に5℃、30%RH環境下において表面抵抗値が $5 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ 以下になる帯電防止層を設けた感熱記録媒体において、該帯電防止層中にフィラーを含有させたことを特徴とする感熱記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明又は半透明の支持体上に電子供与性呈色化合物、電子受容性化合物及びバインダー樹脂を主体とする感熱記録層を設け、さらに該記録層上に樹脂及びフィラーを主体とする保護層を設け、さらに該支持体の反対側上に5℃、30％RH環境下において表面抵抗値が $5 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ 以下になる帯電防止層を設けた感熱記録媒体において、該帯電防止層中にフィラーを含有させたことを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】 前記感熱記録材料において、該帯電防止層のフィラーの平均粒径が1～6 μm であることを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料。

【請求項3】 前記感熱記録材料において、該帯電防止層のフィラーがシリコン微粒子であることを特徴とする請求項1又は2に記載の感熱記録材料。

【請求項4】 前記電子供与性呈色化合物がロイコ染料であり、前記電子受容性化合物が下記一般式(A)で表わされる有機リン酸化合物であり、バインダー樹脂として分子内に水酸基をもつ樹脂を用いることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の感熱記録材料。

【化1】



(R'は炭素数16～24の直鎖状アルキル基を表わす。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子供与性化合物と電子受容性化合物との間の発色反応を利用した感熱記録媒体に関し、特にグラビア印刷、オフセット印刷及びスクリーン印刷、フレキソ印刷等の製版用版下フィルム

(画像形成用)シート、特に捺染用スクリーン印刷の製版用版下フィルム(画像形成用)シートとして有用な透明感熱記録媒体に関するものである。更にこの記録媒体はまた、オーバーヘッドプロジェクター(以下OHPと略す)用画像形成用フィルムシート及びCAD用画像形成用フィルムシート等にも好適に応用される。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子供与性呈色化合物(以下発色剤という)と電子受容性化合物(以下顕色剤という)との間の発色反応を利用した感熱記録媒体は広く知られている。近年においては用途も拡大化し、オーバーヘッドプロジェクター用、ジアソの第2原図用、または設計図用の要求があり、更にはグラビア印刷用、オフセット印刷用、フレキソ印刷及びスクリーン印刷の製版用版下フィルムとしての要求もある。これらの用途には、サーマルヘッドで直接記録でき、透明性に優れているとともに、帯電を防止した感熱記録媒体が要求される。サーマルヘッドで直接記録できる透明感熱記録媒体としては、

特開昭61-121875号公報、特開平1-99873号公報等で提案されているものがある。また更に帯電防止層を設けた透明感熱記録媒体としては特開昭64-90788号公報で提案されているものがある。

【0003】 しかし、これらの透明感熱記録媒体を製造するには、発色剤をマイクロカプセル化し、更に水に不溶又は難溶の有機溶剤に溶解させた顕色剤とを乳化分散した乳化分散物からなる塗布液を透明支持体に塗布して作成するなど、かなり複雑な工程が必要である等の製造上の問題点がある。また、透明性が不十分であり、何枚か重ね合わせて検図するなどの作業がし難い等の問題がある。また、前記問題点を解決し、その製造を容易に行なうことができ、しかも透明性に優れた透明感熱記録媒体としては特開平5-104859号公報で提案されているものがある。しかし、捺染などの版下フィルムとして用いる場合、出力画像の寸法精度が非常に重要となってくる。特にサーマルヘッドでの記録において、バック面と搬送ローラ等の接触による帯電で搬送不良が発生し画像の寸法精度が充分でなかったり、ゴミ等の付着などにより記録画像に欠陥が発生するなどの問題があった。また、透明性向上を狙い、保護層のフィラーを極力減らしているため、保護層と支持体裏面の密着性がよく、特にロール形態で使用される場合は巻芯部がブロッキングし、記録不可能となる場合もある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、印字装置内の搬送をスムーズに行なわせ、寸法精度の良い画像を形成し、また、ゴミなどの付着を防止し、欠陥のない画像を形成するとともに、透明性に優れ何枚か重ね合わせて検図することができ、また、ブロッキングを起こさない感熱記録材料を提供することにある。

【0005】

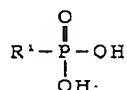
【課題を解決するための手段】 上記のような課題は、

(1)「透明又は半透明の支持体上に電子供与性呈色化合物、電子受容性化合物及びバインダー樹脂を主体とする感熱記録層を設け、さらに該記録層上に樹脂及びフィラーを主体とする保護層を設け、さらに該支持体の反対側上に5℃、30％RH環境下において表面抵抗値が $5 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ 以下になる帯電防止層を設けた感熱記録媒体において、該帯電防止層中にフィラーを含有させたことを特徴とする感熱記録材料。」、(2)「前記感熱記録材料において、該帯電防止層のフィラーの平均粒径が1～6 μm であることを特徴とする前記(1)項に記載の感熱記録材料。」、(3)「前記感熱記録材料において、該帯電防止層のフィラーがシリコン微粒子であることを特徴とする前記(1)又は(2)項に記載の感熱記録材料。」、(4)「前記電子供与性呈色化合物がロイコ染料であり、前記電子受容性化合物が下記一般式(A)で表わされる有機リン酸化合物であり、バインダー樹脂として分子内に水酸基をもつ樹脂を用いることを

特徴とする前記 (1)、(2) 又は (3) 項に記載の感熱記録材料、

【0006】

【化2】



一般式 (A)

(R¹ は炭素数 16 ~ 24 の直鎖状アルキル基を表す)。J によって達成される。

【0007】本発明での課題の一つである帯電防止に関しては、現在種々な帯電防止剤がさまざまな用途で使用されている。帯電防止剤は大きく分けると界面活性剤を用いるものと、導電性金属酸化物を用いるものとに分けられる。まず、前者の界面活性剤を用いるものは現在の帯電防止剤の大半を占めている。これら界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性の4種類に分けられるが、帯電防止剤としてはカチオン系、或いは両性の界面活性剤が帯電防止性、耐久性の点で優れている。これらの界面活性剤タイプのものは比較的安価であり、種類も豊富でまた性能的にも良いものがあるが、界面活性剤自体の水分の吸着によって導電性を実現しているため、湿度の影響を受けやすく、低温下での帯電防止性は低下する傾向にある。したがって、本発明が意図するいかなる環境下においても帯電防止性能の優れた感熱記録体としては高付着量で使用する以外は選択できない。

【0008】一方、後者の導電性金属酸化物を用いたものは、前者の界面活性剤タイプと比べると種類が少なく、また高価である。しかし金属酸化物自体が導電性を持っているため導電率が高く、低付着量でも優れた導電性を示すため高い透明性を保つことができる。また、湿度の影響を受けず低温下においても帯電防止性は優れている。

【0009】まず、本発明における導電性金属酸化物を用いる系において、導電性金属酸化物としては例えば、SnO₂、In₂O₃、ZnO、TiO₂、MgO、Al₂O₃、BaO、MoO₃等が単独で、或いはこれら酸化物とP、Sb、Sn、Zn等の酸化物とが混成した形の複合酸化物などが挙げられるが、これらに限ったものではない。これらの金属酸化物の微粉末はなるべく細かい方がよく、細かいほど優れた透明性を示す。したがって、帯電防止剤の平均粒径は0.2 μm以下とすることで優れた透明性を実現する。また、これらと混合して使用されるバインダーとしては例えば、水溶性樹脂、水性エマルジョン、疎水性樹脂及び紫外線硬化樹脂、さらに電子線硬化樹脂が包含される。

【0010】水溶性樹脂としては例えば、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、スチレン-無水マレイン酸、カルボキシ変性ポリエチレン樹脂等が挙げられる。水性エマルジョン、疎水性樹脂と

しては例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリブチルアクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、エチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/ブタジエンゴム等が挙げられる。また、これらは単独若しくは混合して使用され、さらに必要に応じて硬化剤を添加して樹脂を硬化させてもよい。

【0011】紫外線硬化樹脂は、紫外線によって重合反応を起こして硬化してなるモノマーオリゴマー、或いはプレポリマーであればその種類は特に限定されず、公知のものが使用できる。電子線硬化樹脂も特に種類は限定されないが、特に好ましい電子線硬化樹脂としては、ポリエステルを骨格とする5官能以上の分枝状分子構造を有する電子線硬化樹脂を主成分としたものである。

【0012】金属酸化物バインダーの比は、バインダー樹脂1重量部に対して金属酸化物の添加量は0.05 ~ 2重量部程度がよく、好ましくは0.2 ~ 1.6重量部程度がよい。また、界面活性剤を用いる系において、界面活性剤としては前記アニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性のものが用いられる。また、これらと混合して使用されるバインダーとしては例えば、水溶性樹脂、水性エマルジョン、疎水性樹脂及び紫外線硬化樹脂、さらに電子線硬化樹脂が包含される。

【0013】本発明の帯電防止層は適度の粒径を有するフィラーを含有させることにより保護層面との密着を防ぎ、ブロッキング防止機能と帯電防止機能の双方が結果的に満足される。フィラーの選択に当たっては、粒径が1 ~ 6 μmの範囲にあれば何ら制限されるものではないが透明性をできるだけ低下させず、離型性の良いフィラーの使用が好ましい。これらの無機及び有機のフィラーは、この種の感熱記録媒体に慣用されるフィラーの1種又は2種以上を選択できる。

【0014】その具体例としては炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、カオリン、タルク、表面処理された炭酸カルシウムやシリカ等の無機フィラーの他、尿素ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリエチレン、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド縮合物、メラミンホルムアルデヒド縮合物、フッ素微粒子、シリコン微粒子等の有機樹脂パウダーを挙げることができる。特にシリコン微粒子が好ましい。フィラーの添加量は帯電防止層全体の1 ~ 70%、好ましくは3 ~ 50%である。シリコン微粒子は3次元架橋した構造を有するメチルシリコンレジンで化学反応性をもたない不融・不溶性の微粒子である。一般の無機フィラーに比較すると、低比重で耐熱、耐候、撥水、潤滑性に優れており、粒子は球状でシャープな粒度分布をもっているのが特徴で、この総合品質が効果を出しているものと考えられる。

【0015】以下、本発明の感熱記録媒体についてさら

に詳細に説明する。本願発明の感熱記録媒体においては、保護層と感熱層の光学的屈折率がほぼ同じである。保護層と感熱層の屈折率が違った場合でも、それぞれの層が屈折率的に均質であり膜厚に凹凸がなく、界面が平面であれば、物理的には透過していく光は屈折するだけで乱れず、例えばスクリーン印刷の製版用版下フィルムとして、感熱層で発色した画像を使って、透過光で紗に焼き付けるとき、高い解像性を示すことになる。しかし、実際には、その全てが不十分であり、特に界面が平面でなくなると解像性を大きく落すのが現実である。また、屈折率に差があると、界面での反射率が増して、透明性を低下させることも観察された。本発明では以上の2つの理由から、保護層と感熱層の屈折率をほぼ同じにして、この界面の問題を解決することができた。

【0016】本発明で用いられる発色剤は電子供与性を示す化合物であり、単独又は2種以上混合して適用されるが、それ自体無色あるいは淡色の染料前駆体であり、特に限定されず従来公知のもの、例えばトリフェニルメタンフタリド系、トリアリルメタン系、フルオラン系、フェノチジアン系、チオフェルオラン系、キサテン系、インドフタリル系、スピロピラン系、アザフタリド系、クロメノピラゾール系、メチン系、ローダミンアニリノラクタム系、ローダミンラクタム系、キサゾリン系、ジアゾキサテン系、ビスラクトン系等のロイコ化合物が好ましく用いられる。

【0017】以下にこのような化合物を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(ジ-n-ブチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-プロピル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-イソプロピル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-イソブチル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-アミル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-sec-ブチル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-アミル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-イソアミル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-プロピル-N-イソプロピルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)フルオラン、

【0018】2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-ートルイジノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-メチル-p-ートルイジノ)フルオラン、2-(m-トリクロロメチルアニリノ)-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(m-トリ

ミノフルオラン、2-(m-トリフロロメチルアニリノ)-3-メチル-6-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-(2,4-ジメチルアニリノ)-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(N-エチル-p-ートルイジノ)-3-メチル-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、2-(N-メチル-p-ートルイジノ)-3-メチル-6-(N-プロピル-p-ートルイジノ)フルオラン、2-アニリノ-6-(N-n-ヘキシル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-(o-クロルアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(o-プロモアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(o-クロルアニリノ)-6-ジブチルアミノフルオラン、

【0019】2-(o-フロロアニリノ)-6-ジブチルアミノフルオラン、2-(m-トリフルオロメチルアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(p-アセチルアニリノ)-6-(N-n-アミル-N-n-ブチルアミノ)フルオラン、2-ベンジルアミノ-6-(N-エチル-p-ートルイジノ)フルオラン、2-ベンジルアミノ-6-(N-メチル-2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-ベンジルアミノ-6-(N-エチル-2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-ジベンジルアミノ-6-(N-メチル-p-ートルイジノ)フルオラン、2-ジベンジルアミノ-6-(N-エチル-p-ートルイジノ)フルオラン、2-(ジ-p-メチルベンジルアミノ)-6-(N-エチル-p-ートルイジノ)フルオラン、2-(α-フェニルエチルアミノ)-6-(N-エチル-p-ートルイジノ)フルオラン、2-メチルアミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、2-メチルアミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、2-メチルアミノ-6-(N-プロピルアニリノ)フルオラン、2-エチルアミノ-6-(N-メチル-p-ートルイジノ)フルオラン、2-メチルアミノ-6-(N-メチル-2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、

【0020】2-エチルアミノ-6-(N-メチル-2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-ジメチルアミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、2-ジメチルアミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、2-ジエチルアミノ-6-(N-メチル-p-ートルイジノ)フルオラン、2-ジエチルアミノ-6-(N-エチル-p-ートルイジノ)フルオラン、2-ジプロピルアミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、2-ジプロピルアミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-プロピルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-メチル-p-ートルイジノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-プロ

ビル-*p*-トルイジノ)フルオラン、2-アミノ-6-(*N*-メチル-*p*-エチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(*N*-エチル-*p*-エチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(*N*-プロピル-*p*-エチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(*N*-メチル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(*N*-エチル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(*N*-プロピル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、

【0021】2-アミノ-6-(*N*-メチル-*p*-クロルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(*N*-エチル-*p*-クロルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(*N*-プロピル-*p*-クロルアニリノ)フルオラン、2, 3-ジメチル-6-ジメチルアミノフルオラン、3-メチル-6-(*N*-エチル-*p*-トルイジノ)フルオラン、2-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-プロモ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-クロル-6-ジプロピルアミノフルオラン、3-クロル-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、3-プロモ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-クロル-6-(*N*-エチル-*N*-イソアミルアミノ)フルオラン、2-クロル-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(*o*-クロルアニリノ)-3-クロル-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-(*m*-トリフロロメチルアニリノ)-3-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(2, 3-ジクロルアニリノ)-3-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、1, 2-ベンゾ-6-ジエチルアミノフルオラン、1, 2-ベンゾ-6-(*N*-エチル-*N*-イソアミルアミノ)フルオラン、1, 2-ベンゾ-6-ジブチルアミノフルオラン、1, 2-ベンゾ-6-(*N*-エチル-*N*-シクロヘキシルアミノ)フルオラン、1, 2-ベンゾ-6-(*N*-エチル-トルイジノ)フルオラン、その他。

【0022】2-アニリノ-3-メチル-6-(*N*-2-エトキシプロピル-*N*-エチルアミノ)フルオラン、2-(*p*-クロルアニリノ)-6-(*N*-*n*-オクチルアミノ)フルオラン、2-(*p*-クロルアニリノ)-6-(*N*-*n*-パルチミルアミノ)フルオラン、2-(*p*-クロルアニリノ)-6-(*N*-*n*-オクチルアミノ)フルオラン、2-ベンゾイルアミノ-6-(*N*-エチル-*p*-トルイジノ)フルオラン、2-(*o*-メトキシベンゾイルアミノ)-6-(*N*-エチル-*p*-トルイジノ)フルオラン、2-ジベンジルアミノ-4-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-ジベンジルアミノ-4-メトキシ-6-(*N*-メチル-*p*-トルイジノ)フルオラン、2-ジベンジルアミノ-4-メチル-6-(*N*-エチル-*p*-トルイジノ)フルオラン、2-(α -フェニルエチルアミノ)-4-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(*p*-トルイジノ)-3-(*t*

-ブチル)-6-(*N*-メチル-*p*-トルイジノ)フルオラン、

【0023】2-(*o*-メトキシカルボニルアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アセチルアミノ-6-(*N*-メチル-*p*-トルイジノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-(*m*-トリフロロメチルアニリノ)フルオラン、4-メトキシ-6-(*N*-エチル-*p*-トルイジノ)フルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-ジベンジルアミノ-4-クロル-6-(*N*-エチル-*p*-トルイジノ)フルオラン、2-(α -フェニルエチルアミノ)-4-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(*N*-ベンジル-*p*-トリフロロメチルアニリノ)-4-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ピロリジノフルオラン、2-アニリノ-3-クロル-6-ピロリジノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(*N*-エチル-*N*-テトラヒドロフルフリルアミノ)フルオラン、2-メシチジノ-4', 5'-ベンゾ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(*m*-トリフロロメチルアニリノ)-3-メチル-6-ピロリジノフルオラン、2-(α -ナフチルアミノ)-3, 4-ベンゾ-4'-プロモ-6-(*N*-ベンジル-*N*-シクロヘキシルアミノ)フルオラン、2-ピロリジノ-6-ジエチルアミノフルオラン、

【0024】2-(*N*-*n*-プロピル-*p*-トリフロロメチルアニリノ)-6-モルフォリノフルオラン、2-(*N*-*p*-クロルフェニル-メチルアミノ)-6-ピロリジノフルオラン、2-(*N*-*n*-プロピル-*m*-トリフロロメチルアニリノ)-6-モルフォリノフルオラン、1, 2-ベンゾ-6-(*N*-エチル-*N*-*n*-オクチルアミノ)フルオラン、1, 2-ベンゾ-6-ジアリルアミノフルオラン、1, 2-ベンゾ-6-(*N*-エトキシエチル-*N*-エチルアミノ)フルオラン、ベンゾロイコメチレンブルー

2-{3, 6-ビス(ジエチルアミノ)}-6-(*o*-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム、2-{3, 6-ビス(ジエチルアミノ)}-9-(*o*-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム、3, 3-ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3, 3-ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、

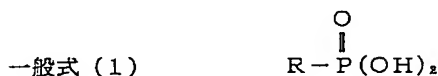
【0025】3, 3-ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、3, 3-ビス(*p*-ジブチルアミノフェニル)フタリド、3-(2-メトキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メトキシ-5-クロルフェニル)フタリド、3-(2-ヒ

ドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メトキシ-5-クロルフェニル)フタリド、3-(2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メトキシ-5-ニトロフェニル)フタリド、3-(2-ヒドロキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(2-メトキシ-5-メチルフェニル)フタリド、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、6'-クロロ-8'-メトキシベンゾインドリノスピロピラン、6'-ブromo-2'-メトキシベンゾインドリノスピロピラン等。

【0026】次に本発明で用いられる顔色剤は電子受容性の化合物であり、従来公知の種々の電子受容性顔色剤を用いることができるが、本発明でより好ましいのは、特願平3-355078号明細書(特開平5-124360号公報)等で示した長鎖アルキル基を分子内に含む電子受容性顔色剤である。例えば炭素数12以上の脂肪族基を持つ有機リン酸化合物や脂肪族カルボン酸化合物やフェノール化合物、又は炭素数10~18の脂肪族基を持つメルカプト酢酸の金属塩、あるいは炭素数5~8のアルキル基を持つカフェー酸のアルキルエステルや炭素数16以上の脂肪族基を持つ酸性リン酸エステル等である。脂肪族基には直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基が包含され、ハロゲン、アルコキシ基、エステル等の置換基を持っていてもよい。本発明で特に好ましい顔色剤は、下記一般式(1)又は一般式(2)で表わされる有機リン酸化合物である。

【0027】

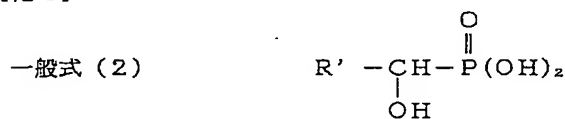
【化3】



(式中、Rは炭素数16~24の直鎖状アルキル基を表わす)

【0028】

【化4】



(式中、R'は炭素数13~23の直鎖状アルキル基を表わす)

【0029】本発明の感熱記録媒体において顔色剤は発色剤1部に対して1~20部好ましくは2~10部である。顔色剤は単独もしくは2種以上混合して適用することができ、発色剤についても同様に単独もしくは2種以上混合して適用することができる。

【0030】感熱記録層に用いるバインダー樹脂として好ましいものは分子内に水酸基又はカルボキシル基を有する樹脂である。このような樹脂としては、例えばポリ

ビニルブチラール、ポリビニルアセトアセタール等のポリビニルアセタール類、エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースセテートブチレート等のセルロース誘導体、エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。バインダー樹脂は単独又は2種以上混合して適用される。

【0031】感熱記録層は発色剤、顔色剤、バインダー樹脂とともに有機溶剤中に均一に分散もしくは溶解し、これを透明支持体上に塗布、乾燥して作製するが、塗工方式は特に限定されない。記録層塗布液の分散粒径は10μm以下が好ましく、5μm以下がより好ましく、1μm以下が更に好ましい。記録層の膜厚は記録層の組成や感熱記録媒体の用途にもよるが1~50μm程度、好ましくは3~20μm程度である。また記録層塗布液には必要に応じて塗工性の向上あるいは記録特性の向上を目的に通常の感熱記録紙に用いられている種々の添加剤を加えることもできる。

【0032】本発明で使用する透明支持体は特に限定されず、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロース等のセルロース誘導体フィルム、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンフィルム、ポリスチレンフィルムあるいはこれらを貼り合わせた透明フィルム等が一般的に使用される。

【0033】本発明では感熱記録層上に保護層を設ける。本発明で使用する保護層は記録媒体の透明性、耐薬品性、耐水性、耐摩擦性、耐光性及びサーマルヘッドに対するヘッドマッチング性の向上のため本発明の構成要素として不可欠のものである。そして、本発明の保護層には水溶性樹脂や疎水性樹脂を主体として形成された皮膜や、紫外線硬化樹脂又は電子線硬化樹脂を主体として形成された皮膜等が包含される。

【0034】このような樹脂としては、水溶性樹脂の他、水性エマルジョン、疎水性樹脂及び紫外線硬化樹脂、さらに電子線硬化樹脂が包含される。水溶性樹脂の具体例としては例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、セルロース誘導体(メチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシセルロース等)、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、変性ポリアクリルアミド、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、カルボキシ変性ポリエチレン、ポリビニルアルコール/アクリルアミドブロック共重合体、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。水性エマルジョン用の樹脂又は疎水性樹脂としては、例えばポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体、ポリアクリル酸、ポリアク

リル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、エチルセルロース、エチレン/酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。また、これらの樹脂とシリコンセグメントとの共重合体も好ましく用いられる。これらは単独若しくは混合して使用され、さらに必要に応じて硬化剤を添加して樹脂を硬化させてもよい。

【0035】紫外線硬化樹脂は、紫外線によって重合反応を起こして硬化してなる樹脂とモノマーオリゴマー、或いはプレポリマーであればその種類は特に限定されず、公知の種々のものが使用できる。電子線硬化樹脂も特に種類は限定されないが、特に好ましい電子線硬化樹脂としては、ポリエステルを骨格とする5官能以上の分枝状分子構造を有する電子線硬化樹脂を主成分としたものである。

【0036】保護層にはヘッドマッチングの向上のために無機及び有機フィラーや滑性剤を表面の平滑性を落さない範囲で添加することができる。本発明におけるフィラーの粒径としては6 μ m以下が好ましい。この場合のフィラーとしては給油量10ml/100以上、好ましくは30ml/100g以上のものが選択される。これらの無機及び有機のフィラーとしては、この種の感熱記録媒体に慣用されるフィラー中の1種又は2種以上を選択することができる。その具体例としては炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機フィラーの他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機フィラーを挙げることが

(A液)

SnO ₂ -Sb微粉末(触媒化成TL21)	3部
ポリエステル樹脂(東洋紡バイロン290)	2部
メチルエチルケトン	95部

(B)

シリコン微粒子	2.5部
(東芝シリコン トスパール120 平均粒径2 μ m)	

上記組成物(A液)をボールミルで平均粒径0.1 μ mまで粉碎・分散した後、(B)を加えて超音波攪拌し、平均粒径2.2 μ mの帯電防止層塗布液を作成した。この塗布液を厚さ75 μ mのポリエステルフィルム上に塗布した後、100℃で2分間乾燥して、0.5 μ m厚の

(C液)

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	3部
オクタデシルホスホン酸	9部
ポリビニルブチラール	4.5部
(電気化学工業デンカブチラール#3000-2)	
トルエン	41.5部
メチルエチルケトン	42部

以上のように調製した塗布液(C液)を帯電防止層と反対の面のポリエステルフィルム上に塗布した後乾燥して

できる。保護層の塗工方式は特に制限はなく、従来公知の方法で塗工することができる。好ましい保護層厚は0.1~20 μ m、より好ましくは0.5~10 μ mである。保護層厚が薄すぎると、記録媒体の保存性やヘッドマッチング等の保護層としての機能が不十分であり、厚すぎると記録媒体の熱感度が低下するし、コスト的にも不利である。

【0037】なお、本発明により感熱記録媒体を得る場合には、ロイコ染料、顔色剤とともに必要に応じ、この種の感熱記録媒体に慣用される添加成分、例えば填料、界面活性剤、滑剤、圧力発色防止剤等を記録媒体の透明性を損なわない範囲で併用することができる。この場合填料として例えば炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、カオリン、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂、塩化ビニリデン系樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができ、滑剤としては高級脂肪酸及びその金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル、動物性、植物性、鉱物性又は石油系の各種ワックス類等が挙げられる。本発明の透明感熱記録媒体の記録方法は使用目的によって熱ペン、サーマルヘッド、レーザー加熱等特に限定されない。

【0038】

【実施例】以下、実施例により更に詳しく説明する。なお、以下における部及び%はいずれも重量基準である。
実施例1

帯電防止層を形成した。

【0039】次に、下記組成物をボールミルで平均粒径0.3 μ mまで粉碎・分散し、記録層塗布液を作成した。

9 μ mの感熱記録層を形成した。

13

14

(D液)

シリコン変性アクリル樹脂 23部
 (東亜合成、US-350、固形分30%)
 メチルエチルケトン 77部

次に、記録層上に(D液)を塗布、乾燥して厚さ3 μ m 【0040】比較例1
 の保護層を形成した。

(E)

メラミン・ホルムアルデヒド縮合物 2.5部
 (日本触媒化学、エポスターS 平均粒径0.3 μ m)

帯電防止液として、実施例1の(A液)にシリコン微粒 止層の厚みは0.4 μ mであり、帯電防止液の平均粒径
 子(B)を加える代わりに上記有機微粒粉末(E)を加え は0.8 μ mであった。
 たものをポリエステルフィルム上に塗布した以外は実施 【0041】比較例2
 例1と同様にして、記録層、保護層を形成した。帯電防

(F液)

α -エチル(トリメチルアンモニウム)アルカノイルエステル 10部
 (日本純薬SAT-5)
 メタノール 90部

以上のように調製した塗布液(F液)を厚さ75 μ mの 施例1と同様にして、記録層、保護層を形成した。
 ポリエステルフィルム上に塗布した後、100℃で2分 【0042】実施例2
 間乾燥して0.4 μ mの帯電防止層を形成した以外は実 20

(G液)

SnO₂-Sb/塩化ビニル樹脂 20部
 (触媒化成P-3519、固形分25%、平均粒径0.14 μ m)
 メチルエチルケトン 80部
 シリコン微粒子 2.5部
 (東芝シリコン トスパール145 平均粒径4.5 μ m)

上記組成物(G液)を超音波攪拌し、平均粒径4.6 μ た後、実施例1と同様にして、記録層、保護層を形成し
 mの帯電防止層塗布液を作成した。この塗布液を厚さ7 た。
 5 μ mのポリエステルフィルム上に塗布した後、100 【0043】実施例3
 ℃で2分間乾燥して、1.5 μ mの帯電防止層を形成し 30

(H液)

SnO₂-Sb/ポリエステル樹脂 20部
 (コルコートSP-2002、固形分25%、平均粒径0.15 μ m)
 シリコン微粒子 10部
 (東芝シリコン トスパール130 平均粒径3 μ m)
 水 80部

上記組成物(H液)を超音波攪拌し、平均粒径3.3 μ た後、実施例1と同様にして、記録層、保護層を形成し
 mの帯電防止層塗布液を作成した。この塗布液を厚さ7 た。
 5 μ mのポリエステルフィルム上に塗布した後、100 【0044】実施例4
 ℃で2分間乾燥して、0.8 μ mの帯電防止層を形成し 40

(I液)

SnO₂-Sb/ポリエステル樹脂 20部
 (コルコートSP-2002、固形分25%、平均粒径0.15 μ m)
 ポリエチレンビーズ 10部
 (製鉄化学フロービーズLE-1080、平均粒径5.5 μ m)
 水 80部

上記組成物(I液)を超音波攪拌し、平均粒径8 μ mの 後、実施例1と同様にして、記録層、保護層を形成し
 帯電防止層塗布液を作成した。この塗布液を厚さ75 μ た。
 mのポリエステルフィルム上に塗布した後、100℃で 【0045】実施例5
 2分間乾燥して、2.5 μ mの帯電防止層を形成した 50

(J液)

シリカ微粉末

(水澤化学P-832 平均粒径3.2 μ m)

帯電防止液として、実施例1の(A液)にシリコン微粒子(B)を加える代わりにシリカ微粉末(J液)を加えたものをポリエステルフィルム上に塗布した以外は実施例1と同様にして、記録層、保護層を形成した。帯電防止層の厚みは1.8 μ mであり、帯電防止液の平均粒径は4.8 μ mであった。

【0046】比較例3

帯電防止液として、実施例1の(A液)にシリコン微粒子(B)を加えずにポリエステルフィルム上に塗布した以外は実施例1と同様にして、記録層、保護層を形成した。帯電防止層の厚みは0.4 μ mであり、帯電防止液の平均粒径は0.2 μ mであった。

【0047】以上の各実施例及び比較例で得られた感熱記録媒体について以下の評価を行なった。

(表面抵抗値) 10cm \times 10cmの透明感熱記録媒体を試験片とし表面抵抗測定器(HEWLETT PACKARD 4329A HIGH RESISTANCE METER)で、測定環境5 $^{\circ}$ C、30%RH、10V印加後の1分値を表面抵抗値とした。

(表面粗さ測定) 透明感熱記録媒体を小坂研究所製SE-3Aで測定した。Rz:10点平均粗さ

(印字搬送性) 透明感熱記録媒体を5 $^{\circ}$ C、30%RH環境下においてシュミュレーター(大倉電気)で設定上120mmの長さの画像を印字し、実際の画像の長さを測定した。画像長さが120mmに近いほど搬送性がよい。

(印字画像抜け) 透明感熱記録媒体を5 $^{\circ}$ C、30%RH環境下においてシュミュレーター(大倉電気)で印字し、ゴミによる白抜けを表1のようなランク評価を行なった。

【0048】

	表面抵抗値	表面粗さ Rz	搬送性	画像抜け	ヘイズ (曇率)	ブロッキング
実施例1	$1.2 \times 10^9 \Omega / \square$	1.60	120mm	○	18%	5
比較例1	$2.1 \times 10^9 \Omega / \square$	0.62	120mm	○	16%	3
比較例2	$9.4 \times 10^{13} \Omega / \square$	0.10	112mm	×	13%	2
実施例2	$2.3 \times 10^{10} \Omega / \square$	2.70	119mm	○	24%	5
実施例3	$4.8 \times 10^9 \Omega / \square$	1.90	120mm	○	15%	5
実施例4	$3.2 \times 10^{11} \Omega / \square$	3.43	115mm	○	33%	5
実施例5	$3.2 \times 10^{10} \Omega / \square$	2.45	119mm	○	22%	4
比較例3	$1.1 \times 10^9 \Omega / \square$	0.45	120mm	○	15%	3

【0051】

【発明の効果】以上、詳細且つ具体的な説明から明らかなように、本発明は透明又は半透明の支持体上に電子供与性呈色化合物と、電子受容性化合物及びバインダー樹脂を主体とする感熱記録層を設け、該記録層上に樹脂とフィラーを主体とする保護層を設け、さらに該支持体の

2. 5部

【表1】

白筋本数	ランク
0本	○
1~2本	△
3本以上	×

(ヘイズ) 50mm \times 50mmの透明感熱記録媒体を試験片とし、東洋精機製直読ヘイズメーターでヘイズ(曇率)を測定する。

(ブロッキング) 30mm \times 70mmの透明感熱記録媒体を試験片とし、スライドガラス板30mm \times 70mmではさみ、強制加圧器で3kg/cm 2 で40 $^{\circ}$ Cで16時間保存し表2のような評価を行なった。

【0049】

【表2】

表面状態	ランク
全くあとなし	5
一部あとがつく	4
全面あとがつく	3
表面はがれ有り	2
全面はがれ	1

【0050】

【表3】

反対側上に5 $^{\circ}$ C、30%RH環境下において表面抵抗値が $5 \times 10^{11} \Omega$ cm以下になる帯電防止層を設け、該帯電防止層中にフィラーを含有させた構成の感熱記録媒体とすることにより、低温下においても記録装置での搬送性が良好で、また静電気によるゴミの付着を防ぎ、画像抜けがなく、ブロッキング防止に優れたものとなり、ま

た前記帯電防止層のフィラーの平均粒径が $1 \sim 6 \mu\text{m}$ であることで透明性がより優れたものとなり、さらに前記帯電防止層のフィラーがシリコン微粒子であることにより一般の無機フィラーに比較すると、低比重で耐熱、耐候、撥水、潤滑性に優れ、シャープな粒度分布の不融・

不溶性の微粒子であるという優れた総合品質が性能に貢献し、さらに電子供与性呈色化合物が有機リン酸系化合物であることによりさらに総合的に優れた画質の画像が形成されるという、極めて優れた効果を発揮する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

B 4 1 M 5/18

1 0 8

1 1 1